



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94402302.7**

⑤① Int. Cl.⁶ : **A61K 7/043**

㉔ Date de dépôt : **14.10.94**

③① Priorité : **15.10.93 FR 9312272**

④③ Date de publication de la demande :
19.04.95 Bulletin 95/16

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Demandeur : **L'OREAL**
14, Rue Royale
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur : **de La Poterie, Valérie**
83, Allée de la Belle Cordière
F-77820 Le Chatelet en Brie (FR)

⑦④ Mandataire : **Stalla-Bourdillon, Bernard**
NONY & ASSOCIES,
29, rue Cambacérés
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Vernis à ongles aqueux, contenant des particules de polyester-polyuréthane anionique à l'état dispersé.**

⑤⑦ Vernis à ongles aqueux, coloré ou incolore, contenant des particules de polyester-polyuréthane anionique à l'état dispersé, dont la taille des particules est comprise entre 2 et 40 nm et la dureté, mesurée au pendule de Persoz, du film obtenu après séchage, durant 24 heures à 30°C et à 50 % d'humidité relative, d'une couche de 300 µm d'épaisseur d'une dispersion aqueuse à 28 % de matière sèche desdites particules est comprise entre 50 et 300 secondes.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique sous forme de vernis à ongles aqueux, coloré ou incolore, contenant en tant que substance filmogène des particules de polyester-polyuréthane anionique à l'état dispersé, et dont la taille des particules est comprise entre 2 et 40 nm.

A l'heure actuelle, la majeure partie des compositions se présentant sous forme de vernis à ongles sont à base d'un mélange de solvants organiques contenant de la nitrocellulose, une résine aryle-sulfonamide formaldéhyde ou une résine alkyde et un agent plastifiant. De tels vernis, du fait de la présence de solvants organiques, présentent un certain nombre d'inconvénients dans la mesure où ils peuvent endommager les ongles ou la cuticule et provoquer par ailleurs, lors de l'application ou du séchage certains dangers pour leurs utilisatrices. Ils peuvent également présenter des risques inflammabilité.

Ainsi, depuis quelques années, les recherches se sont donc orientées vers la mise au point de vernis à ongles exempts de solvants organiques et en particulier de vernis aqueux.

Pour ce faire, différentes substances filmogènes ont été envisagées.

Il a été décrit dans la demande de brevet EP n° 143.480, l'utilisation, dans des compositions de vernis à ongles aqueux, de dispersions de polyuréthane dont le seul exemple figurant dans cette demande, est une dispersion commercialisée sous la dénomination de "Néorez R 974" par la Société ICI et dont la taille des particules est de 68 nm.

Il a également été décrit dans la demande de brevet EP 423.471, l'utilisation de dispersions de polyester-polyuréthane dont la taille des particules est inférieure à 200 nm.

Il s'est avéré toutefois que les vernis à ongles aqueux obtenus à partir de telles dispersions étaient insuffisamment rémanents à l'eau, c'est à dire qu'ils avaient tendance à s'éliminer par simple lavage des mains à l'eau.

On a maintenant constaté après de nombreuses études, qu'il était possible d'améliorer dans des conditions particulièrement significatives la rémanence à l'eau des vernis à ongles aqueux en utilisant à titre de substances filmogènes des dispersions de particules de polyester-polyuréthanes, dont la taille des particules est comprise entre 2 et 40 nm, tout en conservant une brillance et une aptitude à l'étalement du vernis sur la surface des ongles tout à fait satisfaisantes.

La présente invention a donc pour objet à titre de produit industriel nouveau un vernis à ongles aqueux, coloré ou incolore, caractérisé par le fait qu'il contient des particules de polyester-polyuréthane anionique à l'état dispersé, dont la taille de particules est comprise entre 2 et 40 nm et la dureté, mesurée au pendule de Persoz, du film obtenu après séchage, durant 24 heures à 30°C et à 50 % d'humidité relative, d'une couche de 300 µm d'épaisseur d'une dispersion aqueuse à 28 % de matière sèche desdites particules est comprise entre 50 et 300 secondes.

Selon l'invention, la taille des particules a été déterminée à l'aide d'un appareil commercialisé sous la dénomination de "BI-90" par la Société Brookhaven Instruments Corporation.

De préférence, la taille des particules utilisées dans les vernis à ongles selon l'invention est comprise entre 2 et 30 nm.

La dureté a été déterminée selon la méthode dite du pendule de Persoz et est décrite dans la norme NF-T-30-016.

De préférence, la dureté définie précédemment est comprise entre 80 et 250 secondes.

Selon un mode de réalisation préféré des vernis à ongles selon l'invention, la proportion en particules de polyester-polyuréthane à l'état dispersé est comprise entre 3 et 50 % et de préférence entre 10 et 50 % par rapport au poids total du vernis.

Les particules de polyester-polyuréthane utilisées selon l'invention sont généralement commercialisées sous forme de dispersions aqueuses.

La teneur en particules de polyester-polyuréthane desdites dispersions actuellement disponibles sur le marché, est comprise entre environ 30 et 50 % en poids par rapport au poids total de la dispersion.

Parmi les dispersions de polyester-polyuréthane anionique utilisables dans les vernis à ongles aqueux selon l'invention, on peut citer en particulier celles commercialisées sous les dénominations de "Sancure 2060" et "Sancure 815" par la Société Sannacor.

Selon un mode de réalisation particulier des vernis à ongles aqueux selon l'invention, lesdits vernis contiennent en outre des particules de polyéther-polyuréthane anionique à l'état dispersé, dont la taille desdites particules est comprise entre 30 et 500 nm et de préférence entre 50 et 150 nm.

La proportion en particules de polyéther-polyuréthane à l'état dispersé est généralement inférieure à celle des particules de polyester-polyuréthane.

Les particules de polyéther-polyuréthane sont également commercialisées sous forme de dispersions aqueuses.

Parmi les dispersions de particules de polyéther-polyuréthane, on utilise de préférence, celles pour lesquelles le film obtenu après séchage possède une énergie de surface, mesurée par la méthode de l'angle de

contact, comprise entre 15 et 45 mJ/m².

La méthode de l'angle de contact consiste à déposer une goutte d'eau et une goutte de diiodométhane sur ledit film, à mesurer l'angle formé par chaque goutte avec le film, puis à calculer l'énergie de surface dudit film d'après la méthode décrite dans "Double liaison - Chim. Peint. 82." Vol. 29, pages 263 à 268.

5 Parmi les dispersions de particules de polyéther-polyuréthane anionique utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier celles commercialisées sous la dénomination de "Sancure 878" par la Société Sanncor, et sous la dénomination de "Néorez R 970" par la Société ICI.

Le caractère anionique des polyester-polyuréthanes et des polyéther-polyuréthanes utilisés selon l'invention est du à la présence dans leurs motifs constitutifs de groupements à fonction acide carboxylique ou
10 acide sulfonique.

Selon un mode de réalisation particulier des vernis à ongles selon l'invention, on peut utiliser un mélange de dispersions commerciales constitué de particules de polyester-polyuréthane anionique telles que définies ci-dessus et de particules de polyéther-polyuréthane anionique également définies ci-dessus.

Par exemple, on peut utiliser un mélange constitué de la dispersion commercialisée sous la dénomination
15 de "Sancure 2060" et de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 861" ou un mélange de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 815" et de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 878", ces dispersions étant commercialisées par la Société Sanncor. On utilise de préférence selon l'invention, des mélanges contenant respectivement 60 % et 70 % de particules de polyester-polyuréthane, le reste étant constitué par des particules de polyéther-polyuréthane.

20 Les vernis à ongles selon l'invention peuvent contenir en outre au moins un agent épaississant en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % et de préférence entre 0,1 et 1 % en poids par rapport au poids total du vernis.

Parmi les agents épaississants appropriés pour la formulation des vernis à ongles aqueux, on peut citer la cellulose et ses dérivés telles que la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose, les silicates, les argiles
25 telles que la laponite, les polymères synthétiques tels que les polymères acryliques ou les polymères associatifs de type polyuréthane et les gommes naturelles telles que la gomme de carraghénane ou de xanthane. On utilise de préférence un agent épaississant choisi parmi l'hydroxyéthylcellulose, la laponite, et les polyuréthanes associatifs.

Lorsque les vernis à ongles selon l'invention sont colorés, ils contiennent alors au moins un pigment organique ou inorganique en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % en poids et de préférence entre 0,5 et
30 2 % en poids par rapport au poids total du vernis.

Parmi les pigments organiques, on peut citer les D et C Red n° 10, 11, 12 et 13, le D et C Red n° 7, les D et C Red n° 5 et 6, les D et C Red n° 30 et 34, des laques telles que la laque D et C yellow n° 5 et la laque D et C Red n° 2, ou encore la guanine.

35 Parmi les pigments inorganiques, on peut citer : le dioxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth, l'oxyde de fer brun et les oxydes de fer rouge.

On peut en outre modifier l'aptitude à l'étalement sur les ongles du vernis en utilisant des tensioactifs fluorés hydrosolubles. Parmi ceux-ci, on peut citer notamment ceux correspondant aux formules (I), (II) et (III) suivantes :



dans laquelle :

le radical C_nF_{2n+1} est linéaire ou ramifié,

n est compris entre 3 et 16,

45 X représente un radical choisi parmi :

(i)

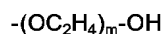


(ii)



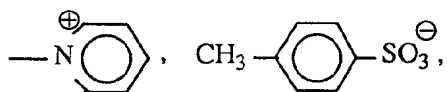
50 Y représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupe aminé tel qu'un groupe ammonium,

(iii)

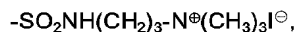


m étant compris entre 2 et 100, de préférence entre 4 et 40,

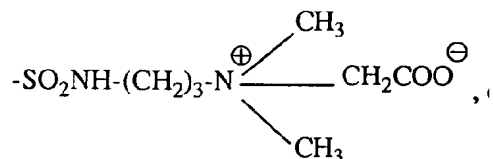
55 (iv)



(v)

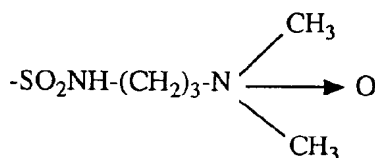


(vi)

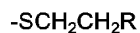


et

(vii)

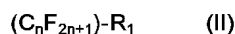


(viii)



R représentant soit le radical CO_2M , M étant un métal alcalin, en particulier le lithium, soit le radical $\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_3\text{SO}_4^{\ominus}$.

2)



dans laquelle :

le radical $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ est linéaire ou ramifié,

n étant compris entre 4 et 16,

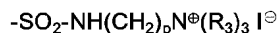
 R_1 est un radical choisi parmi : $\text{SO}_3^{\ominus} \text{NH}_4^{\oplus}$, $\text{CO}_2^{\ominus} \text{NH}_4^{\oplus}$, $\text{SO}_3^{\ominus} \text{N}^{\oplus}(\text{R}_3)_4$, et $\text{CO}_2^{\ominus} \text{N}^{\oplus}(\text{R}_3)_4$, R_3 étant un radical alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$ ou R_1 représente un radical répondant à l'une des formules suivantes :

(i)

 R_3 tel que défini ci-dessus, et

X est un atome d'hydrogène ou un métal alcalin,

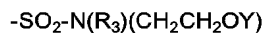
(ii)



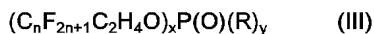
p étant un nombre entier compris entre 1 et 4, et

 R_3 étant et tel que défini ci-dessus, et

(iii)

Y étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$, et R_3 étant tel que défini ci-dessus.

3)



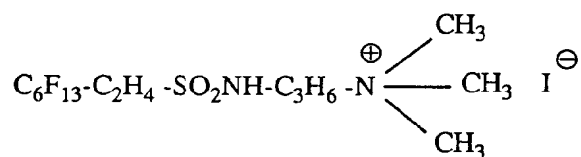
n étant compris entre 3 et 8,

x et y, différents, étant 1 ou 2, et

R représente ONH_4 ou OH .

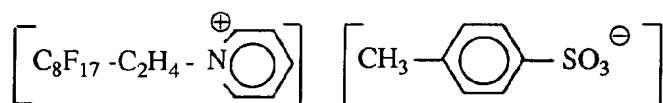
Parmi les composés perfluoroalkyles de formule (I), on peut notamment citer ceux correspondant aux formules suivantes :

a)



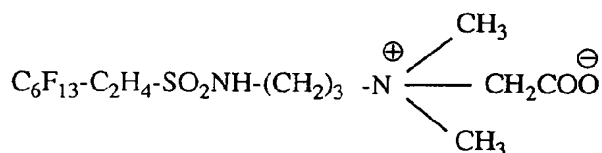
commercialisé sous la dénomination de "Forafac 1179" par la Société Atochem ;

b)



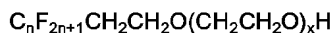
commercialisé sous la dénomination de "Forafac 1098" par la Société Atochem ;

c)



commercialisé sous la dénomination de "Forafac 1157" par la Société Atochem ;

d)

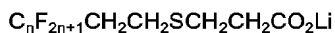


$n = 3$ à 8 et

$x = 2$ à 100

commercialisé sous les dénominations de "Zonyl-FSN" et "Zonyl.FSN100" par la Société Du Pont;

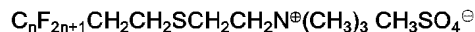
e)



$n = 3$ à 8

commercialisé sous la dénomination de "Zonyl FSA" par la Société Du Pont ; et

f)

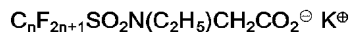


$n = 3$ à 8

commercialisé sous la dénomination de "Zonyl FSC" par la Société Du Pont.

Parmi les composés perfluoroalkyles de formule (II), on peut notamment citer :

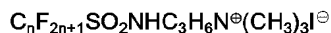
a)



$n = 8$

commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC 129" par la Société 3M ;

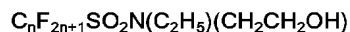
b)



$n = 8$

commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC 135" par la Société 3M ;

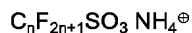
c)



$n = 8$

commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC 170C" par la Société 3M ;

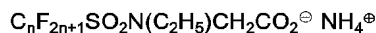
d)



$n = 10$

commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC 120" par la Société 3M ;

e)



n = 8

commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC 143" par la Société 3M.

Parmi les composés perfluoroalkyles de formule (III), on peut notamment citer :

a)



n = 3 à 8

commercialisé sous la dénomination de "Zonyl FSP, PSE" par la Société Du Pont; et

b)



n = 3 à 8

commercialisé sous la dénomination de "Zonyl UR" par la Société Du Pont.

La proportion de tensio-actifs fluorés hydrosolubles peut être comprise entre 0,01 et 1% en poids par rapport au poids total du vernis à ongles, et de préférence entre 0,05 et 0,2%.

15 Les vernis à ongles, selon l'invention, peuvent contenir en outre au moins un additif choisi parmi un agent mouillant, un agent dispersant, un anti-mousse, un filtre solaire, un conservateur, un accélérateur de séchage, une cire, une silicone ou un mélange de ceux-ci.

On va maintenant donner à titre d'illustration plusieurs exemples de vernis à ongles aqueux selon l'invention.

20 **EXEMPLE 1: Vernis à ongles coloré**

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 30% commercialisée sous la dénomination de "Sancure 2060" par la Société Sannacor 93,3 %
- 25 - Epaississant associatif polyuréthane commercialisé sous la dénomination de "Ser AD FX 1100" par la Société Servo 0,30 %
- Pigments 1%
- Conservateurs 0,05 %
- Eau qsp 100 %

Le vernis obtenu s'étale facilement sur l'ongle et présente après séchage une dureté très satisfaisante.

30 La résistance à l'eau du vernis obtenu a été évaluée en appliquant un film de 300 µm sur une plaque de verre puis en la plongeant pendant une heure avec agitation, dans de l'eau froide ou chaude (45°C) avec ou sans détergent. On n'a observé alors aucune décoloration, pas plus qu'un déchirement, ou même une dissolution du film dans le temps.

35 Le vernis obtenu présente donc une excellente résistance à l'eau, notamment chaude même en présence d'un détergent.

EXEMPLE 2: Vernis à ongles coloré

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 35 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 815" par la Société Sannacor 85,7 %
- 40 - Epaississant associatif polyuréthane commercialisé sous la dénomination de "Ser AD FX 1100" par la Société Servo 0,30 %
- Pigments 1%
- Conservateurs 0,05 %
- 45 - Eau qsp 100 %

EXEMPLE 3: Vernis à ongles coloré

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 30 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 2060" par la Société Sannacor 65,3 %
- 50 - Dispersion aqueuse de polyéther-polyuréthane anionique à 40 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 861" par la société Sannacor 21,0 %
- Epaississant associatif polyuréthane commercialisé sous la dénomination de "Ser AD FX 1100" par la Société Servo 0,30 %
- 55 - Pigments 1%
- Conservateurs 0,05 %
- Eau qsp 100 %

EXEMPLE 4: Vernis à ongles coloré

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 35 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 815" par la Société Sanncor 56,0 %
- 5 - Dispersion aqueuse de polyéther-polyuréthane anionique à 38 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 878" par la Société Sanncor 22,1 %
- Epaississant associatif polyuréthane commercialisé sous la dénomination de "Ser AD FX 1100" par la Société Servo 0,30 %
- Pigments 1%
- 10 - Conservateurs 0,05 %
- Eau qsp 100 %

Le vernis obtenu présente, après séchage, une dureté et une résistance à l'eau très satisfaisante.

EXEMPLE 5: Vernis à ongles coloré

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 30 % commercialisée sous la dénomination de "Sancure 2060" par la Société Sanncor 93,3 %
- Epaississant associatif polyuréthane non ionique commercialisé sous la dénomination de "Dapral T 210" par la Société Akzo 1,50 %
- 20 - Silicate de sodium et de magnésium commercialisé sous la dénomination de "Laponite XLG" par la Société Laporte 0,20 %
- Tensioactif fluoré commercialisé sous la dénomination de "Fluorad FC-143" par la Société 3M 0,10 %
- Pigments 1,50 % Eau qsp 100 %

25 Le vernis obtenu s'étale facilement sur l'ongle et présente après séchage une dureté, et une résistance à l'eau très satisfaisante.

Revendications

- 30 1. Vernis à ongles aqueux, coloré ou incolore, caractérisé par le fait qu'il contient des particules de polyester-polyuréthane anionique à l'état dispersé, dont la taille des particules est comprise entre 2 et 40 nm et la dureté, mesurée au pendule de Persoz, du film obtenu après séchage, durant 24 heures à 30°C et à 50 % d'humidité relative, d'une couche de 300 µm d'épaisseur d'une dispersion aqueuse à 28 % de matière sèche desdites particules est comprise entre 50 et 300 secondes.
- 35 2. Vernis à ongles aqueux selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la taille desdites particules est comprise entre 2 et 30 nm.
- 40 3. Vernis à ongles aqueux selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que la dureté telle que définie à la revendication 1 est comprise entre 80 et 250 secondes.
- 45 4. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la proportion de particules de polyester-polyuréthane à l'état dispersé dans ledit vernis à ongles est comprise entre 3 et 50 % et de préférence entre 10 et 50 % en poids par rapport au poids total du vernis.
- 50 5. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre des particules de polyéther-polyuréthane anionique à l'état dispersé, la taille desdites particules étant comprise entre 30 et 500 nm et de préférence entre 50 et 150 nm.
- 55 6. Vernis à ongles selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la proportion en poids desdites particules de polyéther-polyuréthane est inférieure à celle des particules de polyester-polyuréthane.
7. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre au moins un agent épaississant en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % et de préférence entre 0,01 et 1 % en poids par rapport au poids total du vernis.
8. Vernis à ongles selon la revendication 7, caractérisé par le fait que ledit agent épaississant est choisi dans le groupe constitué par la cellulose et ses dérivés, les silicates, les argiles, les polymères synthétiques

et les gommes naturelles.

9. Vernis à ongles selon la revendication 8, caractérisé par le fait que ledit agent épaississant est choisi dans le groupe constitué par l'hydroxyéthylcellulose, la laponite et les polyuréthannes associatifs.

5

10. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre au moins un pigment organique ou inorganique en une proportion comprise entre 0,01 et 5 % et de préférence entre 0,5 et 2 % en poids par rapport au poids total du vernis.

10

11. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre au moins un tensioactif fluoré hydrosoluble.

15

12. Vernis à ongles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre au moins un agent mouillant, un agent dispersant, un anti-mousse, un filtre solaire, un conservateur, un accélérateur de séchage, une cire, une silicone ou un mélange ceux-ci.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2302

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6)
A,D	EP-A-0 143 480 (DE VITA) * le document en entier * ---	1-12	A61K7/043
A,D	EP-A-0 423 471 (JANDA) * le document en entier * ---	1-12	
A	EP-A-0 391 322 (ROTRING-WERKE RIEPE KG) * le document en entier * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 Décembre 1994	Examineur FISCHER, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (3.82) (P4/CX)